

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/085449 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07F 15/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003087

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. März 2004 (24.03.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 14 102.2 27. März 2003 (27.03.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS
GMBH [DE/DE]; 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BACH, Ingrid
[DE/DE]; Gartenstrasse 2, 65812 Bad Soden (DE).
STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Hortensien-Ring 17,
65929 Frankfurt (DE). SPREITZER, Hubert [DE/DE];
Bruno-Taut-Strasse 20, 68519 Viernheim (DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst,
Gebäude F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HIGH-PURITY ORGANOIRIDIUM COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEN ORGANO-IRIDIUM-VERBINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing high-purity tris-ortho-metallated organo-iridium compounds and to such pure metallo-organic compounds which will be able to be used as chromophoric constituents in the near future, as active constituents (functional materials) in a host of different applications which, in the broadest sense, can include the electronics industry.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von hochreinen tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen und derartig reine metallorganische Verbindungen, die in naher Zukunft als Wirkkomponenten (=Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zuge-rechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden können.

WO 2004/085449 A1

Beschreibung

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHREINEN ORGANO-IRIDIUM-VERBINDUNGEN

- 5 Metallorganische Verbindungen - speziell Verbindungen der d⁸-Metalle - werden in naher Zukunft als Wirkkomponenten (= Funktionsmaterialien) in einer Reihe von verschiedenartigen Anwendungen, die im weitesten Sinne der Elektronikindustrie zugerechnet werden können, Einsatz als farbgebende Komponenten finden.
- 10 Bei den auf rein organischen Komponenten basierenden Organischen-Elektrolumineszenz-Vorrichtungen (allg. Beschreibung des Aufbaus siehe: US 4,539,507 und US 5,151,629) bzw. deren Einzelbauteilen, den Organischen-Lichtemittierenden-Dioden (OLEDs) bzw. auch Polymeren Lichtemittierenden-Dioden (PLEDs) ist die Markteinführung bereits erfolgt, wie die Autoradios mit
- 15 "Organischem Display" der Firma Pioneer bzw. ein Rasierer der Firma Philips mit PLED-Display zeigen. Weitere derartige Produkte stehen kurz vor der Einführung. Trotz allem sind hier noch deutliche Verbesserungen nötig, um diese Displays zu einer echten Konkurrenz zu den derzeit marktbeherrschenden Flüssigkristallanzeigen (LCD) zu machen bzw. diese zu überflügeln.
- 20 Eine Entwicklung hierzu, die sich in den letzten Jahren abzeichnet, ist der Einsatz von metallorganischen Komplexen, die Phosphoreszenz statt Fluoreszenz zeigen [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6].
- 25 Aus theoretischen Spin-statistischen Gründen ist unter Verwendung metallorganischer Verbindungen eine bis zu vierfache Energie- und Leistungseffizienz möglich. Ob sich diese neue Entwicklung durchsetzen wird, hängt zum einen stark davon ab, ob entsprechende Device-Kompositionen gefunden werden können, die diese Vorteile (Triplett-Emission = Phosphoreszenz gegenüber Singulett-Emission = Fluoreszenz) auch in den OLEDs umsetzen können. Als wesentliche Bedingungen
- 30 für praktische Anwendung sind hier insbesondere eine hohe operative Lebensdauer, eine hohe Stabilität gegenüber Temperaturbelastung und eine niedrige Einsatz- und Betriebsspannung, um mobile Applikationen zu ermöglichen, zu nennen. Zum anderen muss der effiziente chemisch-synthetische Zugang zu den entsprechenden, hochreinen Organo-Iridium-Verbindungen gegeben sein. Dies ist
- 35 insbesondere unter Berücksichtigung der Seltenheit von Iridium von maßgebender Bedeutung für die ressourcenschonende Nutzung der genannten Verbindungsklasse.

In der Literatur sind mehrere Verfahren zur Darstellung von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen beschrieben worden. Die allgemeinen Zugangswege, die durch diese erreichten Ausbeuten und ihre Nachteile sind im folgenden kurz am Grundkörper der genannten Verbindungsklasse, dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), dargelegt.

Ausgehend von hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin wurde *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III), nach aufwendigen chromatographischen Reinigungsverfahren, in etwa 10 %iger Ausbeute erhalten [K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 1431-1432].

K. Dedeian et al. beschreiben ein Verfahren ausgehend von Iridium(III)-tris(acetylacetonat) und 2-Phenylpyridin, nach dem *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in 45 %iger Ausbeute erhalten wurde. Analog zum oben genannten Verfahren muss auch bei diesem Verfahren das Produkt durch chromatographische Verfahren von Verunreinigungen befreit werden, wobei hier - bedingt durch das Löslichkeitsverhalten - halogenierte Kohlenwasserstoffe zum Einsatz kommen [K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, Inorg. Chem., **1991**, *30*, 1685-1687].

In einem dritten bekannten Verfahren wird Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III), welches zunächst in ca. 72 %iger Ausbeute aus hydratisiertem Iridium(III)-chlorid und 2-Phenylpyridin dargestellt werden muss [S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*, 6647], als Edukt verwendet. Dieses wird dann mit 2-Phenylpyridin und zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III) umgesetzt. Nach chromatographischer Aufreinigung erhalten die Autoren Tris[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]-iridium(III) in 75 %iger Ausbeute [M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel, Inorg. Chem., **1994**, *33*, 545-550]. Neben der chromatographischen Aufreinigung, die wiederum mit Hilfe von halogenierten Kohlenwasserstoffen erfolgt, ist die Verwendung von zweifach molaren Mengen an Silber-trifluormethansulfonat bezogen auf das Di- μ -chlorotetrakis[2-(2-pyridinyl- κ N)phenyl- κ C]di-iridium(III) nachteilig, unter anderem, weil Silberspuren kaum aus dem Produkt entfernt werden können.

Das bis dato beste Verfahren wurde von P. Stöbel et al. in WO 02/060910 beschrieben. Dieses Verfahren, bestehend aus der Umsetzung von Iridium(III)-tris(acetylacetonat) bzw. eines ähnlichen 1,3-Diketo-chelat-komplexes, mit einer entsprechenden Pyridin-aryl oder -heteroaryl-Verbindung in Gegenwart eines dipolar protischen Lösemittels unter starkem Erhitzen für längere Zeit (> 20 h), ergibt sehr gute Ausbeuten (bis zu 96 %) und ebenfalls sehr gute Reinheiten (>99.9 %). Die Beschreibung in dieser Offenbarung ist sehr gut; bei Wiederholungsversuchen konnten die entsprechenden Angaben auch reproduziert werden; es fiel jedoch auf, dass in unregelmäßigen Abständen bzw. bei anderen Liganden die Synthese teilweise schlechter und unter Umständen gar nicht mehr funktionierte. Die Ursache hierfür war lange unklar.

In der nachfolgend aufgeführten Tabelle 1 sind diese Literaturangaben zur besseren Übersicht gegenübergestellt, inklusive des in Beispiel 1 durchgeführten Vergleichsexperiments.

	Zitat 1	Zitat 2		Zitat 3	Zitat 4
		Literatur	Vergleichsexp.		
Edukte	IrCl ₃ 2-Phenylpyridin	Ir(acac) ₃ 2-Phenylpyridin	Ir(acac) ₃ 2-Phenylpyridin	[Ir(ppy) ₂ Cl] ₂ 2-Phenylpyridin AgO ₃ SCF ₃	Ir(acac) ₃ 2-Phenylpyridin
Lösungsmittel	2-Ethoxyethanol / Wasser	Ethylenglykol	Ethylenglykol	Keines	Ethylenglykol
Temperatur	—	196 ° - 198 °C	196 ° - 198 °C	110 °C	Rückfluss
Konzentration an Iridium-Edukt	0.03 mol/L	0.02 mol/L	0.02 mol/L	---	0.1 mol/L
Molares Verhältnis von Iridium-Edukt zu 2-Phenylpyridin	1 : 4	1 : 6.3	1 : 6.3	1 : 15	1 : 10
Reaktionszeit	24 h	10 h	10 h	24 h	60 h

Ausbeute	ca. 10 % als Nebenprodukt von $[\text{Ir}(\mu\text{-Cl})(\text{ppy})]_2$	45 %	39.3 - 44.0 %	75 %	92-96%
Reinheit nach HPLC	Keine Angabe	Keine Angabe	94.0 - 96.0 %	Keine Angabe	>99.9%

Tabelle 1 Literaturvergleich von bekannten Darstellungsverfahren.

Zitat 1: K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1985**, *107*, 1431 - 1432.
S. Spouse, K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, J. Am. Chem. Soc., **1984**, *106*,
6647 - 6653.

Zitat 2: K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts
Inorg. Chem., **1991**, *30*, 1685-1687.

Zitat3: M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Güdel
Inorg. Chem., **1994**, *33*, 545-550.

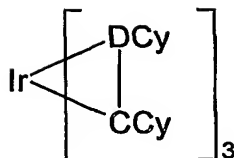
Zitat 4: P. Stößel et al., **WO 02/060910**.

Aus diesem Überblick ist einfach zu entnehmen, dass das Verfahren gemäß Zitat 4
den anderen bekannten Verfahren deutlich überlegen ist. Jedoch ergibt sich dabei
das oben geschilderte Problem der schlechten Ausbeute bzw. der teilweise
auftretenden Nicht-Reproduzierbarkeit bzw. Probleme bei Verwendung anderer
Liganden.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein Verfahren – wie es weiter unten
beschrieben ist – ausgehend von Ir-Komplexen bzw. Mischungen derartiger
Komplexe oder Mischungen enthaltend derartige Ir-Komplexe, welche zwar
Acetylacetonat- bzw. Diketonat-Liganden besitzen, welche aber nicht die hohe
Symmetrie des Iridium(III)-tris(acetylacetonat) aufweisen, deutlich bessere
Ausbeuten bzw. kürzere Reaktionszeiten aufweisen als das Verfahren gemäß Zitat
4. Außerdem konnten damit v. a. die geschilderten "unerklärlichen"
Reproduzierbarkeitsprobleme beseitigt und die Ausbeuten für weitere
Ligandensysteme eindrucksvoll erhöht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
homoleptischer Ir(III) Komplexe der Formel (I),

5



Formel (I)

worin gilt:

CyD

ist eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor, enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann; die Gruppen CyD und CyC sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

CyC

ist eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann;

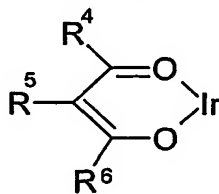
R

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige, verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -CR¹=CR¹- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl-, Aryloxy-, Arylamin- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ und R²

sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

gekennzeichnet durch die Umsetzung eines Iridium(III)-haltigen Eduktes, das mindestens eine Diketonat-Struktureinheit der Formel (II) enthält,



Formel (II)

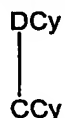
worin gilt:

R^4, R^6 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare, cyclische oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-NR^1$ -, $-CONR^2$ -, $-CO-O$ -, $-CR^1=CR^1$ - oder $-C\equiv C$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen mit jeweils 3 bis 14 C-Atomen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe OR^1 ,

R^5 ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare, cyclische oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch -O-, -S-, $-NR^1$ -, $-CONR^2$ -, $-CO-O$ -, $-CR^1=CR^1$ - oder $-C\equiv C$ - ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen mit jeweils 3 bis 14 C-Atomen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen,

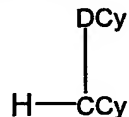
R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

ausgenommen homoleptische Diketonat-Komplexe der Formel (II) und Verbindungen der Formel (II), die zwei Liganden der Formel (III) enthalten,



Formel (III)

wobei die Reste CyC und CyD in Formel (III) die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel (IV),



Formel (IV)

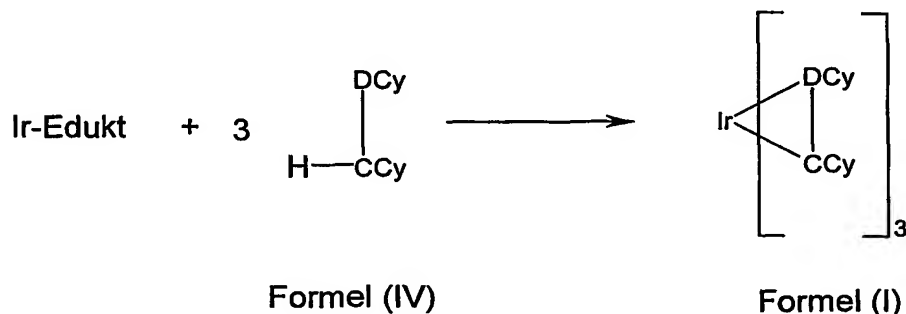
worin die Reste CyD und CyC die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben.

Das bei der Umsetzung entstehende Diketon wird mittels bekannter Methoden abgetrennt und die Zielverbindung isoliert.

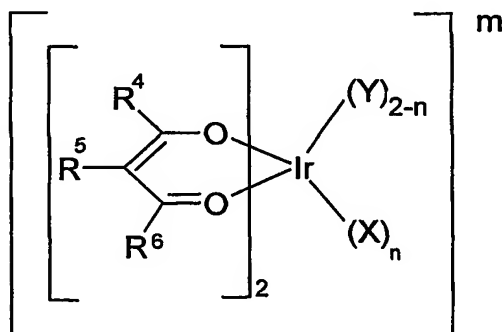
Unter einem homoleptischen Komplex wird eine Komplex-Verbindung verstanden, in der nur gleichartige Liganden an ein Metall gebunden sind. Das Gegenteil davon wäre ein heteroleptischer Komplex, in dem unterschiedliche Liganden an ein Metall gebunden sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch das Schema 1 erläutert.

Schema 1:



Bevorzugte erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte gemäß Formel (II) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Struktur gemäß der Formel (V) enthalten,

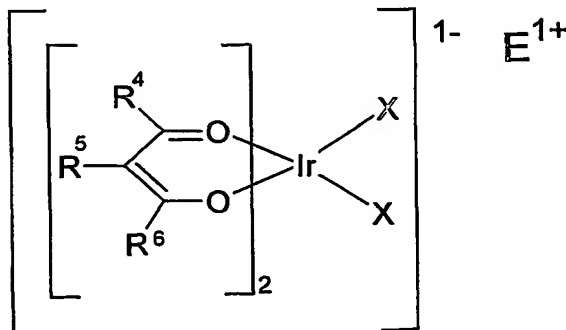


Formel (V)

wobei R^4 , R^5 , R^6 die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben und das Iridiummetall 6-fach koordiniert ist von den vier Sauerstoffatomen der Diketonat-Liganden und zwei einzähnigen Liganden, die entweder anionisch (X) oder neutral (Y) sein können; dabei kann $n = 0, 1$ oder 2 sein. Der Komplex ist negativ geladen ($m = 1^-$), wenn n gleich 2 ist, der Komplex ist neutral ($m = 0$) für $n = 1$ und positiv ($m = 1^+$) geladen für $n = 0$. Die einzähnigen Liganden X und Y können *cis* oder *trans* zueinander stehen.

Bevorzugte erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte enthalten eine Verbindung gemäß der Formel (V), worin X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein Fluorid-, Chlorid-, Bromid-, Iodid-Anion ist.

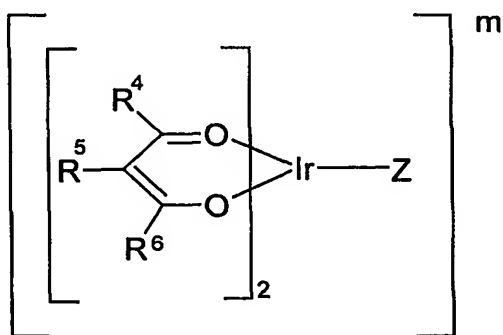
- 5 Besonders bevorzugte Iridium(III)-haltige Edukte enthalten eine Verbindung der Formel (XI),



Formel (XI)

- 10 wobei R⁴, R⁵, R⁶ die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben, X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Cl-, Br- oder I-Anion ist und E ein Alkalikation, Ammonium- oder Phosphoniumion ist. Die einzähnigen Liganden X können *cis* oder *trans* zueinander stehen.

- 15 Ebenfalls bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die eine Struktur der Formel (VI) enthalten,

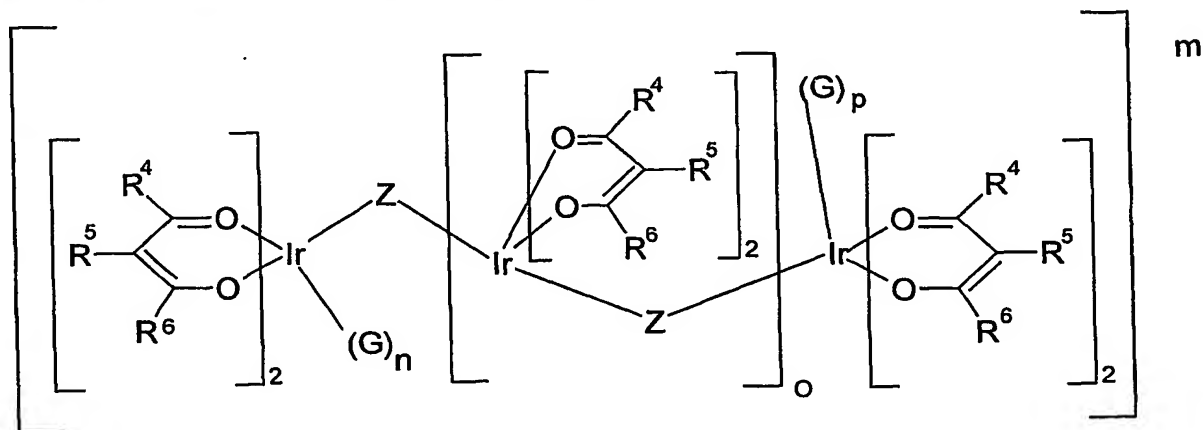


Formel (VI)

- 20 wobei R⁴, R⁵, R⁶ die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben und wobei Z als ein zweizähniger und/oder verbrückender Ligand chelatisierend am Iridium gebunden ist und entweder ein neutraler Ligand Z⁰, wie z. B. Bipyridin, Phenanthrolin, Ethylendiamin, Propylendiamin oder 2-, 3- bzw. 4-Aminopyridin, ist oder ein monoanionischer zweizähniger Ligand Z¹, wie z. B. Diketonat, Carboxylat,

Picolinat, Aminocarboxylat oder 1-Ketoalkoholat, oder ein dianionischer zweizähniger Ligand Z^2 , wie z. B. Oxalat, Maleonat, Phthalat, iso-Phthalat, Terephthalat, Oxid oder Peroxid ist. m ist 1+ für $Z = Z^0$, 0 für $Z = Z^1$ und 1- für $Z = Z^2$.

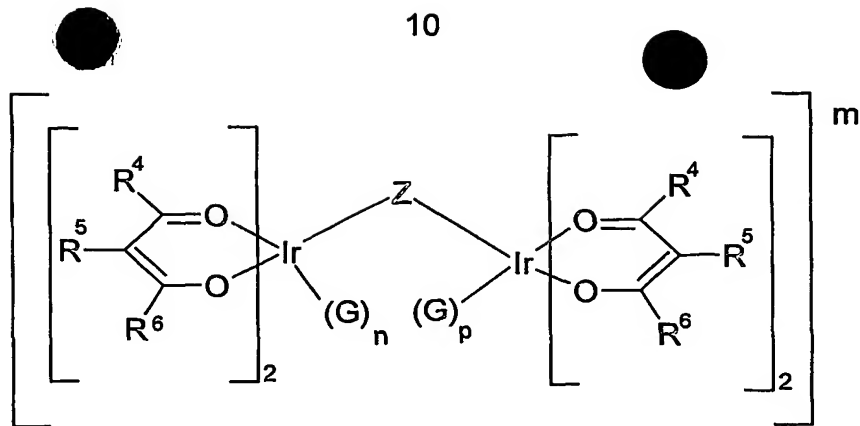
- 5 Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (VII) enthalten,



Formel (VII)

- 10 worin R^4 , R^5 , R^6 die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben und der Ligand Z , statt wie in Formel (VI) chelatisierend, verbrückend gebunden ist, so dass mehrere Iridium-Metallatome, die zugleich von zwei Diketonat-Liganden koordiniert werden, zu oligomer- ($o \geq 2$) und polymerartigen Strukturen (o bis zu 100000) verbunden werden. G ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder ein
- 15 monovalentes Anion X oder ein neutraler einzähniger Ligand Y . n und p sind bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1. Je nach Wahl zwischen neutralen, monoanionischen und dianionischen zweizähnigen und/oder verbrückenden Liganden Z , sowie zwischen neutralen und monoanionischen einzähnigen Liganden als Endgruppen G ergeben sich Strukturen, die mehrfach
- 20 positiv oder negativ geladen oder neutral sind.

Ebenfalls bevorzugt sind erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (VIII) enthalten,

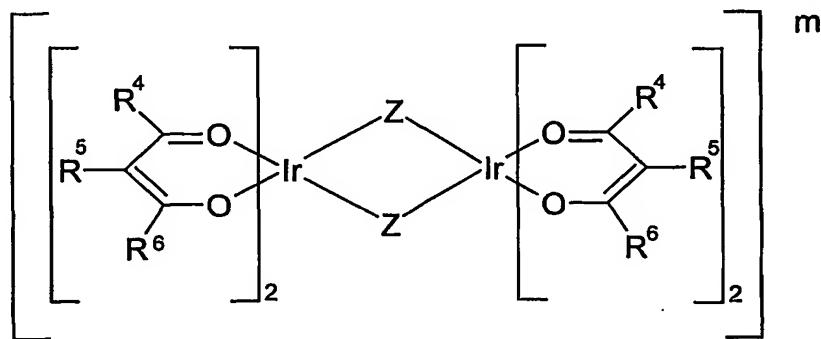


Formel (VIII)

worin R^4 , R^5 , R^6 die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben und der zweizählige und/oder verbrückend gebundene Ligand Z, der neutral (Z^0),
 5 monoanionisch (Z^1) oder dianionisch (Z^2) sein kann, zwei Iridium-Metallatome verbindet, die bereits von zwei chelatisierend gebundenen Diketonat-Liganden koordiniert werden und jeweils noch an einen einzähligen neutralen oder anionischen Liganden (G) gebunden sein können. n und p sind bei jedem Auftreten
 10 gleich oder verschieden 0 oder 1.

Durch geeignete Wahl der Liganden Z und G ergeben sich Strukturen gemäß der Formel (VIII), die ein- oder zweifach negativ ($m = 1-$ oder $2-$), wie auch ein- oder zweifach positiv ($m = 1+$ oder $2+$) oder neutral sein ($m = 0$) können. Der verbrückende Ligand Z und der einzählige Ligand G können *cis* oder *trans*
 15 zueinander am Iridium-Metall gebunden sein.

Bevorzugt sind weiterhin erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (IX) enthalten,



Formel (IX)

wobei R^4 , R^5 , R^6 die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen haben und die Liganden Z über zwei Iridium-Metallatome verbrückend gebunden sind. Je nach Wahl von Z können die Iridium-haltigen Edukte zweifach negativ ($m = 2^-$) bis zu zweifach positiv geladen sein. ($m = 2^+$). Einfache Ladungen oder neutrale Iridium-haltige Edukte sind ebenfalls möglich. Das Iridium ist des Weiteren von vier Sauerstoffatomen der Diketonat-Liganden koordiniert.

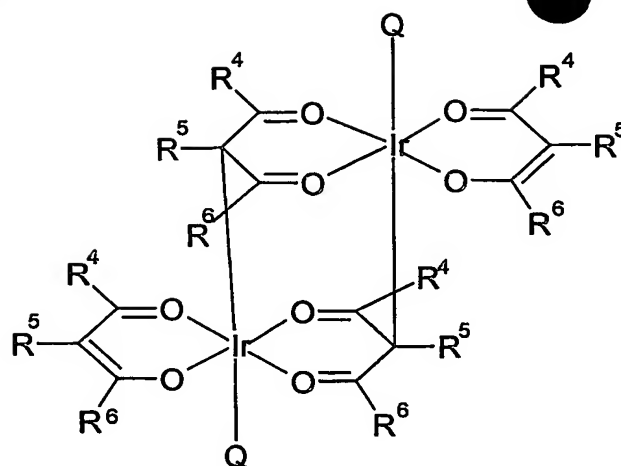
Besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die neutralen zweizähnigen und/oder verbrückenden Liganden Z^0 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Bipyridin, Phenanthrolin, Ethylendiamin, Propylendiamin oder 2-, 3- bzw. 4-Aminopyridin sind.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass die monoanionischen zweizähnigen und/oder verbrückende Liganden Z^1 gleich oder verschieden bei jedem Auftreten Acetylacetonat, Carboxylat, wie z. B. Formiat, Acetat oder Propionat, Picolinat, Aminocarboxylat, wie z. B. 2-Aminoacetat oder 3-Aminopropionat, 1-Ketoalkoholate, wie z. B. Tropolonat, Benzoin, Azid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, Halogenide, wie z. B. Chlorid, Bromid und Iodid, sind.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (VI), (VII), (VIII) oder (IX) enthalten, in denen die dianionischen zweizähnigen und/oder verbrückende Liganden Z^2 Oxalat, Maleonat, Phthalat, *iso*-Phthalat, Terephthalat, Oxid oder Peroxid sind.

Darüberhinaus sind ebenfalls erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte bevorzugt, die Strukturen gemäß der Formel (X) enthalten,

12



Formel (X)

wobei R^4 , R^5 , R^6 die unter Formel (II) angegebenen Bedeutungen besitzen und Q ein monoanionischer einzähniger Ligand X oder ein β -Diketonat, das über das Kohlenstoffatom zwischen den beiden Keto-Kohlenstoffatomen an das Metall gebunden ist.

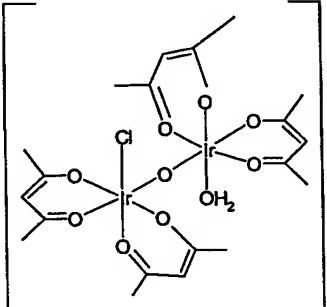
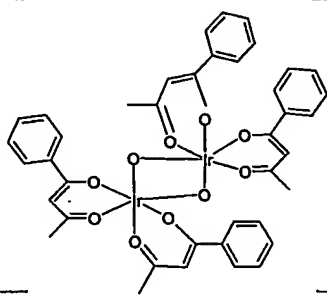
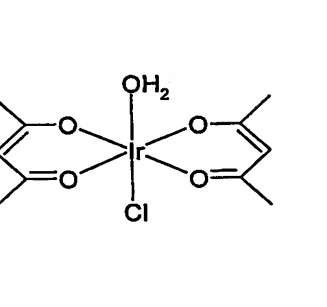
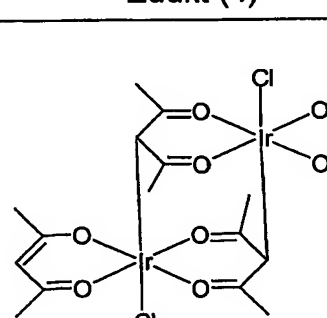
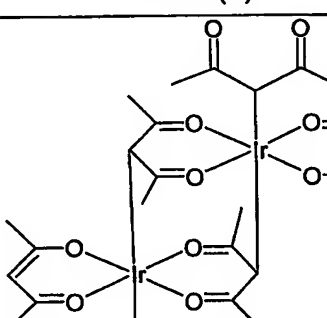
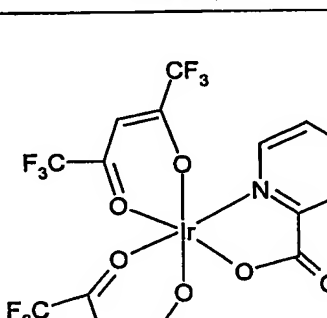
Besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (X) enthalten, wobei Q ein Fluorid-, Chlorid-, Bromid- oder Iodid-Ion ist.

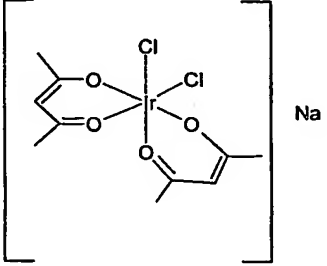
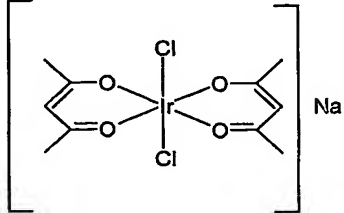
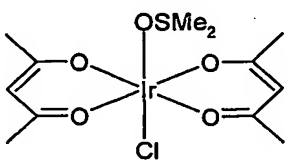
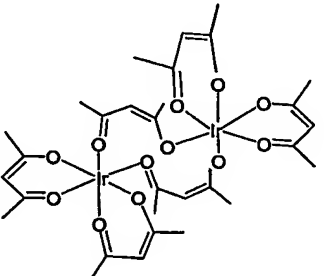
Besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (V), (VII), (VIII) und/oder (IX) enthalten und worin X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes Anion, wie OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , SH^- , SeH^- , N_3^- , Alkoholat, Nitrat, Carboxylat der Formel R^1COO^- , Cyclopentadienid (C_5H_5^-) oder Hydrid (H^-), ist.

Ebenfalls besonders bevorzugt sind Iridium(III)-haltige Edukte, die Strukturen gemäß der Formel (V), (VII) und/oder (VIII) enthalten und worin Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler einzähniger Ligand, wie H_2O , H_2S , ein Dialkylsulfid der Formel $(\text{R}^1)_2\text{S}$, ein Dialkylsulfoxid $(\text{R}^1)_2\text{SO}$, NH_3 , ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin, ein Alkohol der Formel R^1OH , ein Ether der Formel $(\text{R}^1)_2\text{O}$, ein Thiol der Formel R^1SH , Pyridin, Chinolin, ein Nitril der Formel R^1CN , CO, ein Phosphin der Formel $\text{P}(\text{R}^1)_3$, ein Phosphinoxid der Formel $\text{OP}(\text{R}^1)_3$, ein Arsin der Formel $\text{As}(\text{R}^1)_3$ oder ein Phosphit der Formel $\text{P}(\text{OR}^1)_3$, ist.

Erfindungsgemäße Iridium(III)-haltige Edukte sind ebenfalls Gemische von mindestens 2 Iridium(III)-haltigen Edukten, die Strukturen der Formel (II), bzw. (V) bis (XI) enthalten.

- 5 Mit der hier erläuterten Synthesemethode lassen sich Iridium(III)-Komplexe gemäß der Formel (I) unter anderem aus den im Folgenden exemplarisch abgebildeten Iridium(III)-haltigen Edukten (1) bis (12) herstellen.

		
Edukt (1)	Edukt (2)	Edukt(3)
		
Edukt (4)	Edukt (5)	Edukt (6)

Edukt (7)	Edukt (8)	Edukt (9)
		
Edukt (10)	Edukt (11)	Edukt (12)
		
Edukt (13)		

Erfindungsgemäße Reaktionsmedien sind hochsiedende dipolar-protische Lösungsmittel, wie Ethylenglykol oder Propylenglykol, bzw. auch höhere Diole oder Polyalkohole, wie z. B. Glycerin, bzw. auch Polyether-alkohole, wie Polyethylenglykole, beispielsweise PEG600 und PEG1000, sowie deren veretherte Analoga, wie z. B. Triethylenglykoldimethylether oder Poly(ethylenglykol)-dimethylether, sowie NMP.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung in einem Temperaturbereich von 100 °C bis 250 °C durchgeführt.

Erfindungsgemäß liegt die Konzentration des Iridium(III)-haltigen Edukts im Bereich von 0.05 bis 1.00 molar.

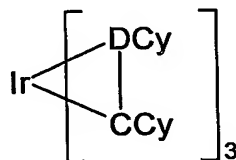
Das erfindungsgemäße molare Verhältnis des Iridium(III)-haltigen Edukts zum Liganden gemäß der Formel (IV) beträgt 1:4 bis 1:20, bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:6 bis 1:15, besonders bevorzugt ist ein Verhältnis von 1:8 bis 1:12.

Die bevorzugte Konzentration des Edukts der Formel (IV) liegt im Bereich von 0.50 bis 10.00 molar, besonders bevorzugt im Bereich von 0.80 bis 2.50 molar.

Erfindungsgemäß wird die Reaktion innerhalb von 20 bis 120 h durchgeführt, bevorzugt im Bereich von 30 bis 60 h. Eine Unterschreitung der genannten Reaktionszeit kann einen unvollständigen Umsatz des eingesetzten Iridium(III)-haltigen Edukts zur Folge haben, was zu Ausbeuteverlusten und zu Verunreinigung des Produkts mit Iridium(III)-haltigem Edukt oder Zwischenstufen führt.

Wie den Beispielen zu entnehmen, sind einige der Verbindungen gemäß der Formel (I) über ein dem bisherigen Stand der Technik gemäßen Verfahren nur in sehr moderaten Ausbeuten und Reinheiten erhältlich. Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet teils erst den Zugang zu Iridium(III)-Komplexen gemäß der Formel (I).

Daher sind ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung homoleptische Ir(III)-Komplexe der Formel (I),



Formel (I)

worin CyD, CyC, R, R¹ und R² die oben unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch das oben beschriebene Verfahren erhalten wurden.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Verbindungen haben gegenüber den Verbindungen gemäß dem Stand der Technik, dass sie größere Reinheit, bevorzugt größer als 99 %, besonders bevorzugt größer als 99.5 % (gemäß NMR bzw. HPLC) aufweisen und dadurch besser für elektronische Vorrichtungen geeignet sind.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne diese jedoch auf die Beispiele einschränken zu wollen. Dem Fachmann auf dem Gebiet der organischen Synthese ist es hiermit ohne weitere erfinderische Tätigkeit möglich, an weiteren Systemen – wie oben beschrieben – die erfindungsgemäßen Umsetzungen durchzuführen.

Beispiele:

Synthese von tris-ortho-metallierten Organo-Iridium-Verbindungen:

Die nachfolgenden Synthesen wurden bis zur Aufarbeitung unter einer trockenen Rein-Stickstoffatmosphäre oder -Argonatmosphäre unter Verwendung sorgfältig getrockneter Lösungsmittel durchgeführt. Die verwendeten Edukte wurden von ALDRICH (Ethylenglykol), ABCR (Na[Ir(acac)₂Cl₂]) und Heräus (Iridium(III)acetylacetonat) bezogen.

Die Liganden 1-Phenylisochinolin, 2-Phenylpyridin, 2-Benzothiophen-2-yl-pyridin wurden nach literaturbekannten Methoden durch Suzuki-Kupplung aus der entsprechenden Boronsäure und 2-Brompyridin bzw. 1-Chlorisochinolin hergestellt.

- 5 Die Synthesen sind in Tabelle 2 zusammengefasst, wobei die Beispiele 1, 3 und 5 Vergleichsbeispiele gemäß Stand der Technik sind und die Beispiele 2, 4 und 6 erfindungsgemäße Beispiele sind.

Tabelle 2:

Beispiel	Ligand ***	Ir Gehalt (gew%)	Iridium(III)- haltiges Edukt	Ausbeute	Reinheit
1*	ppy	39,29	Ir(acac) ₃	65.2 – 67.5%	>98%ig
2*	ppy	39,69	Na[Ir(acac) ₂ Cl ₂]	90.1 – 93.6%	>99.9%ig
3**	piq	39,29	Ir(acac) ₃	40.3 – 42.8%	>99.0%ig
4**	piq	39,69	Na[Ir(acac) ₂ Cl ₂]	87.9 – 91.7%	>99.8%ig
5**	btp	39,29	Ir(acac) ₃	52.3 – 55.4%	>37.4%ig
6**	btp	39,69	Na[Ir(acac) ₂ Cl ₂]	86.9 – 89.7 %	>99.1%ig

* 40 h bei 200 °C, kürzere Reaktionszeit als in WO 02/060910 beschrieben

** 40 h bei 180 °C

***ppy (2-Phenylpyridin), btp (2-Benzothiophen-2-yl-pyridin), piq (1-Phenylisochinolin)

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel): fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III)
(gemäß: P. Stöbel et al., WO 02/060910)

Zu 100 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 15.52 g (14.3 ml, 100 mmol) 2-Phenylpyridin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 40 h unter Rückfluss (200-210 °C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der Reaktionsmischung, die das Produkt fac-Tris[2-(2-pyridinyl-κN)phenyl-κC]-iridium(III) in Form eines gelben, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren eine Mischung aus 240 ml Ethanol und 60 ml wässriger 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der gelbe, feinkristalline Niederschlag wurde dreimal mit 30 ml eines Gemischs aus Ethanol und wässriger 1 N Salzsäure (4:1, v:v), fünfmal mit 30 ml eines Gemischs aus Ethanol und Wasser (1:1, v:v) und fünfmal mit 30 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80 °C und 2 h bei 200 °C getrocknet. Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 98% nach NMR - betrug 4.27- 4.42 g entsprechend 65.2 – 67.5 %.

^1H NMR (CDCl_3): [ppm] = 7.84 (m, 3 H), 7.58 (m, 6 H), 7.48 (m, 3 H), 6.82 (m, 6 H), 6.69 (m, 6 H).

Beispiel 2 (erfindungsgemäß): fac-Tris[2-(2-pyridinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III)

Durchführung analog zu Beispiel 1, wobei Iridium(III)acetylacetonat durch 4.84 g $\text{Na}[\text{Ir}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$ (Gehalt Ir 39.69%) (10.0 mmol) ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.9% nach HPLC - betrug 5.90 - 6.13 g entsprechend 90.1 - 93.6%.

^1H NMR (CDCl_3): [ppm] = siehe Beispiel 1

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel): fac-Tris[2-(2-isochinolinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III)

Zu 100 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 20.53 g (100 mmol) 1-Phenylisochinolin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 40 h unter Rückfluss (180 °C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der Reaktionsmischung, die das Produkt fac-Tris[2-(2-isochinolinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III) in Form eines roten, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren eine Mischung aus 240 ml Ethanol und 60 ml wässriger 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der rote, feinkristalline Niederschlag wurde dreimal mit 30 ml eines Gemischs aus Ethanol und wässriger 1 N Salzsäure (4:1, v:v), fünfmal mit 30 ml eines Gemischs aus Ethanol und Wasser (1:1, v:v) und fünfmal mit 30 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80 °C und 2 h bei 200 °C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.0% nach HPLC - betrug 3.24 - 3.45 g entsprechend 40.3 - 42.8 %.

^1H NMR (CDCl_3): [ppm] = 8.96 (m, 3 H), 8.19 (m, 3 H), 7.73 (m, 3 H), 7.63 (m, 6 H), 7.15 (d, 3 H), 7.10 (d, 3 H), 6.97 (m, 6 H), 6.86 (m, 3 H).

Beispiel 4 (erfindungsgemäß): fac-Tris[2-(1-isochinolinyl- κN)phenyl- κC]-iridium(III)

Durchführung analog zu Beispiel 3, wobei Iridium(III)acetylacetonat durch 4.84 g $\text{Na}[\text{Ir}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$ (Gehalt Ir 39.69%) (10.0 mmol) ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.8% nach HPLC - betrug 7.08 - 7.38 g entsprechend 87.9 - 91.7 %.

^1H NMR (DMSO): [ppm] = siehe Beispiel 3.

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel): *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N) benzo[b]thien-3-yl- κ C]-iridium(III)

Zu 100 ml entgastem Ethylenglykol wurden 4.90 g (10.0 mmol) Iridium(III)-acetylacetonat und 21.13 g (100 mmol) 2-Benzothien-2-ylpyridin gefügt. Die Suspension wurde unter gutem Rühren 40 h unter Rückfluss (180 °C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde zu der Reaktionsmischung, die das Produkt *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N) benzo[b]thien-3-yl- κ C]-iridium(III) in Form eines rotbraunen, feinkristallinen Niederschlags enthielt, unter Rühren eine Mischung aus 240 ml Ethanol und 60 ml wässriger 1 N Salzsäure gegossen. Nach 5 minütigem Rühren wurde über eine Glasfilternutsche (P3) abgesaugt, der rotbraune, feinkristalline Niederschlag wurde dreimal mit 30 ml eines Gemischs aus Ethanol und wässriger 1 N Salzsäure (4:1, v:v), fünfmal mit 30 ml eines Gemischs aus Ethanol und Wasser (1:1, v:v) und fünfmal mit 30 ml Ethanol gewaschen und anschließend im Hochvakuum 5 h bei 80 °C und 2 h bei 200 °C getrocknet.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 37.4% nach HPLC - betrug 4.30 – 4.56 g entsprechend 52.2 – 55.4 %.

^1H NMR (CD_2Cl_2): [ppm] = 7.73 (m, 3 H), 7.53 (m, 6 H), 7.35 (m, 3 H), 7.05 (m, 3 H), 6.76 (m, 3 H), 6.63 (m, 3H), 6.56 (m, 3H).

Beispiel 6 (erfindungsgemäß): *fac*-Tris[2-(2-pyridinyl- κ N) benzo[b]thien-3-yl- κ C]-iridium(III)

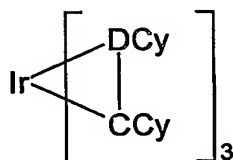
Durchführung analog zu Beispiel 3, wobei Iridium(III)acetylacetonat durch 4.84 g $\text{Na}[\text{Ir}(\text{acac})_2\text{Cl}_2]$ (Gehalt Ir 39.69%) (10.0 mmol) ersetzt wurde.

Die Ausbeute - bei einer Reinheit von > 99.1% nach HPLC - betrug 7.15 – 7.38 g entsprechend 86.9 – 89.7 %.

^1H NMR (CD_2Cl_2): [ppm] = siehe Beispiel 5.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung homoleptischer Ir(III)-Komplexe der Formel (I),



Formel (I)

5 worin gilt:

CyD ist eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom enthält, über welches die zyklische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann; die Gruppen CyD und CyC sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

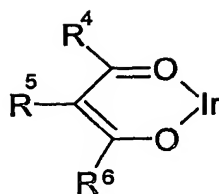
CyC ist eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoffatom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann;

15 R ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H, F, Cl, Br, I, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -CR¹=CR¹- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder
20 mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann; wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres
25 mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;

R¹ und R² sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

30 gekennzeichnet durch die Umsetzung eines Iridium(III)-haltigen Eduktes, das mindestens eine Diketonat-Struktureinheit der Formel (II) enthält,

20



Formel (II)

worin gilt:

 R^4, R^6

sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare, verzweigte oder cyclische Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{CONR}^2-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen mit je 3 bis 14 C-Atomen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe OR^1 ,

 R^5

ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1-20 Kohlenstoffatomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH_2 -Gruppen durch $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^1-$, $-\text{CONR}^2-$, $-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CR}^1=\text{CR}^1-$ oder $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F oder aromatische Gruppen mit je 3 bis 14 C-Atomen ersetzt sein können, oder eine Aryl- und/oder Heteroarylgruppe mit 3-20 Kohlenstoffatomen,

 R^1 und R^2

sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

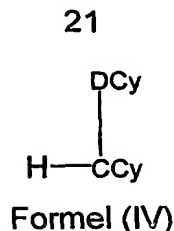
ausgenommen homoleptische Diketonat-Komplexe der Formel (II) und Verbindungen der Formel (II), die zwei Liganden der Formel (III) enthalten,



Formel (III)

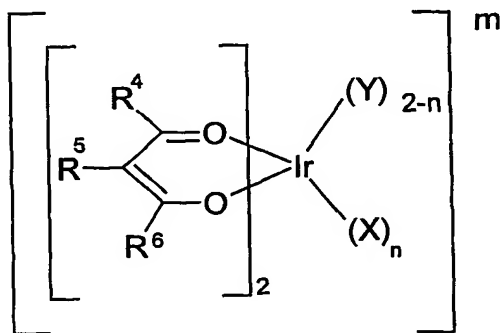
wobei die Symbole CyC und CyD in Formel (III) die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben,

mit einer Verbindung der Formel (IV),



worin die Symbole CyD und CyC die unter Formel (I) genannten Bedeutungen haben.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (V) enthält,



Formel (V)

wobei die Symbole R^4 , R^5 , R^6 die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben,

X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein monovalentes Anion ist,

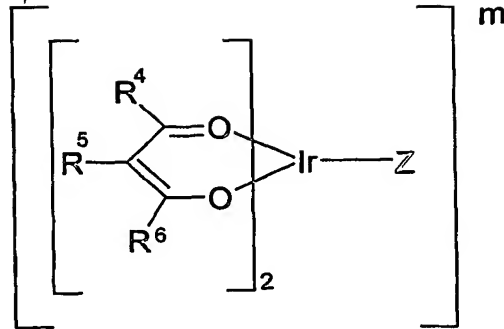
Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden ein neutraler einzähniger Ligand ist,

n 0, 1 oder 2 ist und

m 1- ist für $n = 2$, 0 ist für $n = 1$ oder 1+ ist für $n = 0$.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (VI) enthält,

22



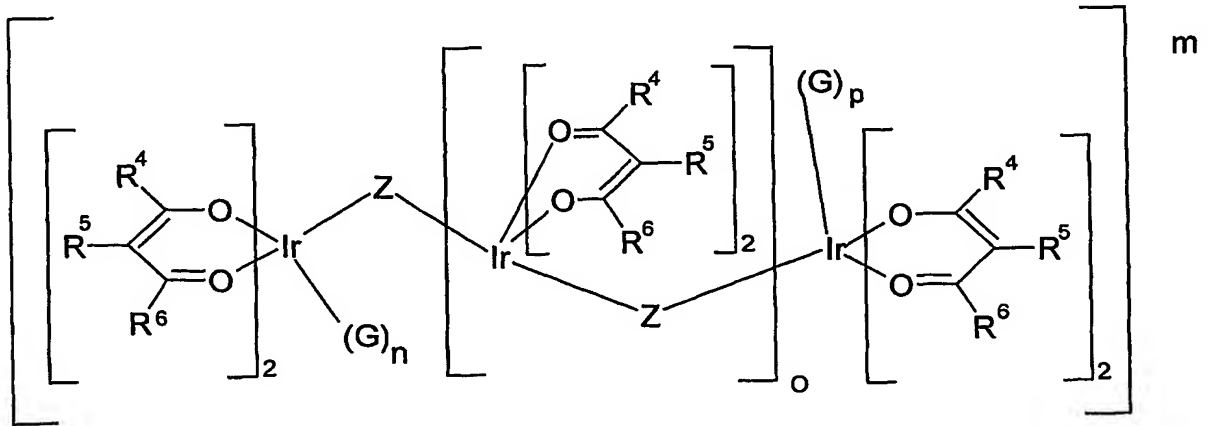
Formel (VI)

wobei R⁴, R⁵, R⁶ die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben und wobei

Z gleich oder verschieden bei jedem Auftreten
 ein neutraler zweizähniger und/oder verbrückender Ligand Z⁰,
 ein monoanionischer zweizähniger und/oder verbrückender Ligand Z¹
 oder ein dianionischer zweizähniger und/oder verbrückender Ligand Z²
 ist, und

m 1+ ist für Z = Z⁰, 0 ist für Z = Z¹ und 1- ist für Z = Z².

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (VII) enthält,



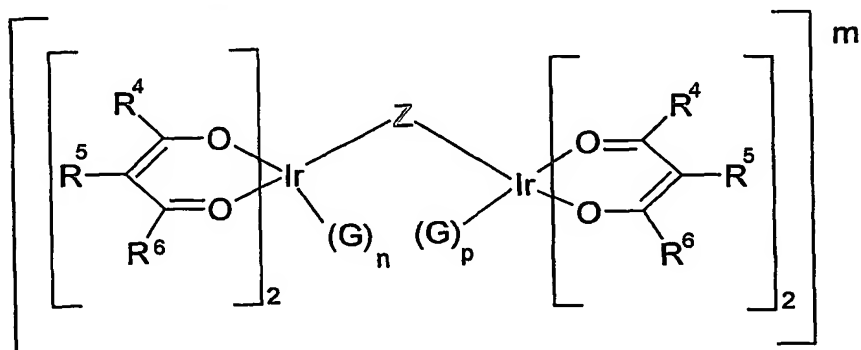
Formel (VII)

wobei R⁴, R⁵, R⁶ und Z die Bedeutungen wie in Anspruch 1 und Anspruch 3 haben,

G gleich oder verschieden bei jedem Auftreten entweder ein
 monovalentes Anion X oder ein neutraler einzähniger Ligand Y ist,

n, p bei jedem Auftreten gleich oder verschieden 0 oder 1 ist,
 o ganzzahlige Werte von 0 bis 100000 annehmen kann und
 m $(o+2)^+$ bis $(o+2)^-$ sein kann.

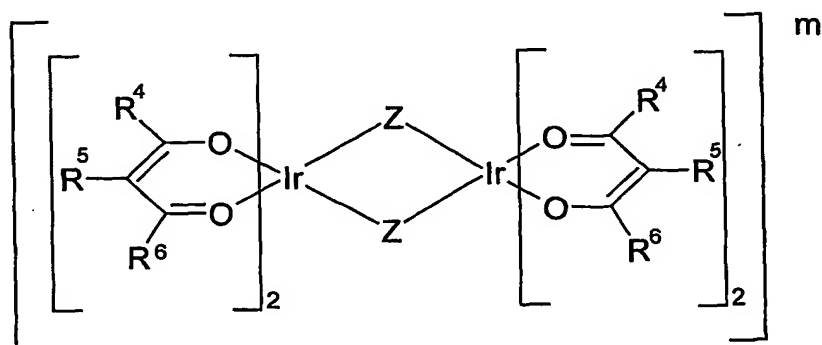
- 5 5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (VIII) enthält,



Formel (VIII)

- 10 wobei die Symbole und Indizes R⁴, R⁵, R⁶, G, Z, n und p die Bedeutungen wie in Anspruch 1, 3 und 4 haben und worin
 m 2+, 1+, 0, 1- oder 2- ist.

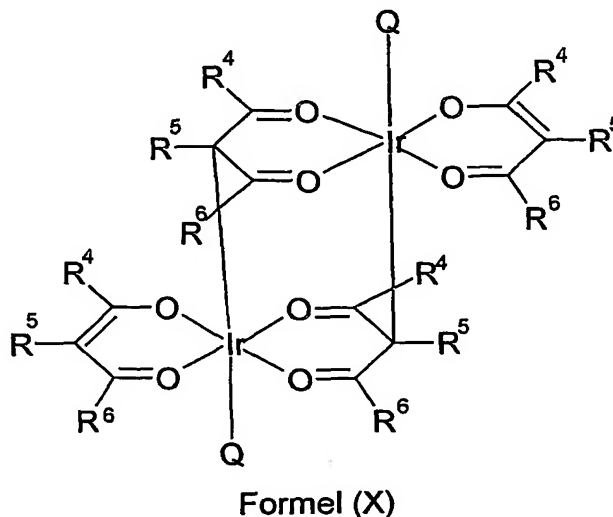
- 15 6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur der Formel (IX) enthält,



Formel (IX)

- 20 wobei die Symbole R¹, R², R⁴, R⁵, R⁶ und Z die Bedeutungen wie in Anspruch 1 und Anspruch 3 haben und worin
 m 2+, 1+, 0, 1- oder 2- ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Struktur gemäß der Formel (X) enthält,



wobei die Symbole R^4 , R^5 und R^6 die Bedeutungen wie in Anspruch 1 haben und wobei

Q gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein monovalentes Anion ist.

8. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (V), (VII) und/oder (VIII) enthält und X bei jedem Auftreten gleich oder verschieden OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , SH^- , SeH^- , ein Alkoholat der Formel R^1O^- , Nitrat $^-$, ein Carboxylat der Formel R^1COO^- , Cyclopentadienid (C_5H_5^-) oder Hydrid (H^-) ist.

9. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 2, 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (V), (VII) und/oder (VIII) enthält und Y bei jedem Auftreten gleich oder verschieden H_2O , H_2S , ein Dialkylsulfid der Formel $(\text{R}^1)_2\text{S}$, ein Thiol der Formel R^1SH , ein Alkohol der Formel R^1OH , ein Ether der Formel $(\text{R}^1)_2\text{O}$, ein Dialkylsulfoxid $(\text{R}^1)_2\text{SO}$, NH_3 , ein primäres, sekundäres oder tertiäres Amin, Pyridin, Chinolin, ein Nitril der Formel R^1CN , CO, ein Phosphin der Formel $\text{P}(\text{R}^1)_3$, ein Phosphinoxid der Formel $\text{OP}(\text{R}^1)_3$, ein Arsin der Formel $\text{As}(\text{R}^1)_3$ oder ein Phosphit der Formel $\text{P}(\text{OR}^1)_3$ ist.

10. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (VI),

(VII), (VIII) und/oder (IX) enthält und Z^0 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Bipyridin, Phenanthrolin, Ethylendiamin, Propylendiamin oder 2-, 3- bzw. 4-Aminopyridin ist.

5 11. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) enthält und Z^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Diketonat, Carboxylat, Picolinat, Aminocarboxylat, 1-Ketoalkoholate, Azid, Cyanat, Isocyanat, Thiocyanat, Isothiocyanat, Chlorid, Bromid und Iodid ist.

10 12. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) enthält und Z^1 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Acetylacetonat oder Acetat ist.

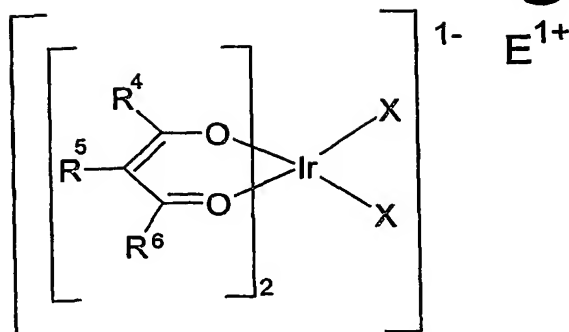
15 13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3, 4, 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (VI), (VII), (VIII) und/oder (IX) enthält und Z^2 bei jedem Auftreten gleich oder verschieden Oxalat, Maleonat, Phthalat, *iso*-Phthalat, Terephthalat, Oxid oder Peroxid ist.

20 14. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung gemäß der Formel (X) enthält, wobei Q Cl, Br, I oder ein Diketonat ist.

25 15. Verfahren gemäß Anspruch 1 und/oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung gemäß der Formel (V) enthält, wobei X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Cl-, Br- oder I-Anion ist.

30 16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1, 2 und/oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Iridium(III)-haltige Edukt eine Verbindung der Formel (XI) enthält,

26



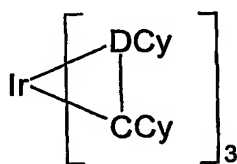
Formel (XI)

wobei R^1 , R^2 , R^4 , R^5 und R^6 die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, X gleich oder verschieden bei jedem Auftreten ein Cl-, Br- oder I-Anion ist und E ein Alkalikation, Ammonium- oder Phosphoniumion ist.

17. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Iridium(III)-haltige Edukt ein Gemisch von mindestens 2 Iridium(III)-haltigen Edukten der Formel (II), bzw. (V) bis (XI) enthält.

18. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass das eingesetzte Edukt ein Gemisch ist, das mindestens ein Iridium(III)-haltiges Edukt der Formel (II), bzw. (V) bis (XI) enthält.

19. Homoleptische Ir(III) Komplexe der Formel (I),



Formel (I)

worin gilt:

CyD ist eine cyclische Gruppe, die mindestens ein Donoratom enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist, und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann; die Gruppen CyD und CyC sind über eine kovalente Bindung miteinander verbunden;

- CyC** ist eine cyclische Gruppe, die ein Kohlenstoff enthält, über welches die cyclische Gruppe an das Metall gebunden ist und die wiederum ein oder mehrere Substituenten R tragen kann;
- R** ist gleich oder verschieden bei jedem Auftreten F, Cl, Br, NO₂, CN, eine geradkettige oder verzweigte oder cyclische Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 20 C-Atomen, wobei ein oder mehrere nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -NR¹-, -CONR²-, -CO-O-, -CR¹=CR¹- oder -C≡C- ersetzt sein können und wobei ein oder mehrere H-Atome durch F ersetzt sein können, oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit 4 bis 14 C-Atomen, die durch einen oder mehrere, nicht aromatische Reste R substituiert sein kann, wobei mehrere Substituenten R, sowohl am selben Ring als auch an den beiden unterschiedlichen Ringen zusammen wiederum ein weiteres mono- oder polycyclisches, aliphatisches oder aromatisches Ringsystem aufspannen können;
- R¹ und R²** sind gleich oder verschieden bei jedem Auftreten H oder ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,
- dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ein Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 18 erhalten wurden.

20. Homoleptische Ir(III) Komplexe gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass ihre Reinheit > 99 % beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/003087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 02/060910 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUBERT) 8 August 2002 (2002-08-08) cited in the application example, search report , claims 13,14	18,19

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2004

Date of mailing of the international search report

26/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Richter, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP2004/003087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 02060910 A	08-08-2002	DE 1010442	08-08-2002
		WO 02060910 A1	08-08-2002
		EP 1366054 A1	03-12-2003
		US 2004077862 A1	22-04-2004

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07F15/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 02/060910 A (COVION ORGANIC SEMICONDUCTORS ; BECKER HEINRICH (DE); SPREITZER HUBERT) 8. August 2002 (2002-08-08) in der Anmeldung erwähnt Beispiele, Recherchenbericht, Ansprüche 13,14 -----	18,19



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/08/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Richter, H

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 02060910	08-08-2002	DE 1010442	08-08-2002
		WO 02060910 A1	08-08-2002
		EP 1366054 A1	03-12-2003
		US 2004077862 A1	22-04-2004